

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТАБИЛИЗАЦИИ СВОЙСТВ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Вяжущие на основе сульфата кальция, полученные при низкотемпературной обработке (так называемый «строительный гипс», состоящий главным образом из  $\beta$ -полугидрата), применяющийся для получения гипсовых стеновых плит и входят в состав разных минеральных клеев, штукатурных растворов и специальных гипсовых вяжущих [1]. Широкому использованию гипсовых вяжущих в значительной степени способствует и то, что расход топлива на изготовление одной тонны строительного гипса более чем в 4 раза ниже, а суммарные затраты энергии почти в 5 раз ниже, чем на производство одной тонны портландцемента [2].

Гипсовые вяжущие вещества получают при относительно низких температурах 120...180°C (например, во вращающихся печах, гипсоварочных котлах или агрегатах для совмещенного помола и обжига). Вместе с тем, строительный гипс после обжига в процессе хранения может в определенной мере изменять свои эксплуатационные свойства. В особенности это сказывается на количестве воды затворения и сроках схватывания вяжущего, что может привести к проблемам при проведении ряда технологических операций (например, при производстве гипсовых плит или выполнении штукатурных работ).

В настоящее время в результате применения новых энергосберегающих способов обжига, использования РЕА-гипса, а также повышенных требований к качеству проведения строительных работ с использованием гипсовых вяжущих вопросы, связанные со стабилизацией свойств («старением») строительного гипса, вновь приобретают актуальность. Решение данной проблемы в значительной мере достигается путем проведения «искусственного старения» вяжущего. Для этого существуют целый ряд возможностей: обеспечение доступа влажного воздуха, расбрызгивание воды или применение метода «аридизации». Стабилизация свойств строительного гипса путём «целенаправленного старения» позволяет повысить прочностные показатели вяжущего за счет снижения водопотребности из-за уменьшения распада частиц при контакте их с водой [3, 4].

Причиной «старения» вяжущих на основе сульфата кальция может быть влагопоглощение из воздуха. Это приводит к довольно большому изменению технологических свойств строительных гипсов. При этом эффект зависит как от относительной влажности воздуха и длительности воздействия, так и от реактивности вяжущего [5]. Со временем особенно меняются водопотребность и сроки схватывания строительного гипса, при этом существенно изменяется гранулометрический состав вяжущего.

Настоящая работа посвящена исследованию изменения свойств строительного гипса в процессе старения. При

этом необходимо было установить различие между вяжущими на основе природного гипсового камня и вяжущими с РЕА-гипса с точки зрения их поведения при «старении», а также показать, каково влияние различных условий обжига в каждом случае и какие методы используются для характеристики процесса старения гипсовых вяжущих.

Для исследований использовали вяжущие на основе различных форм строительного гипса, в частности образцы 2–5 были приготовлены в заводских условиях на основе природного гипса и РЕА-гипса в гипсоварочных котлах и в мельнице Claudius Peters (непрерывно работающий реактор). Такие же исходные материалы использованы для получения строительного гипса в лабораторных условиях (образцы 9–12). Фазовый состав гипсовых вяжущих приведен в табл. 1. Затем был проведен процесс «старения» этих вяжущих при определенных условиях (20°C, относительная влажность 65...98%). Важными параметрами для разных процессов производства вяжущих являются измерение поверхности по БЭТ и распределение частиц по размерам. Гранулометрический состав определяли на лазерном анализаторе частиц LS 230 (Coulter), при этом после добавления воды ( $V/G=0,80$ ) суспензию перемешивали в течение 30 с помощью магнитной мешалки.

Чтобы выяснить возможные механизмы процесса старения строительного гипса, исследовано кинетику его гидратации. Кроме того, были сопоставлены технологичность (консистенция) и жесткость вяжущих. Для интерпретации поведения «старения» проводились дополнительные исследования с использованием рентгенофазового и дифференциально-термического методов анализа.

### Результаты исследований

#### Влагопоглощение

Результаты исследования показывают, что при поглощении влаги гипсовыми образцами при 20°C (рис. 1 и 2, табл. 2) порог поглощения влаги около 2% достигается примерно через 48 часов. Влажность воздуха может изменяться в относительно широком диапазоне (53...85%). Только при более высокой влажности воздуха (от 85%), «старение» происходит в течение более длительного периода из-за конденсации и соответственно увеличения массы.

Для каждого гипсового вяжущего относительно стабильное состояние может быть достигнуто за счет поглощения влаги. Это относительно стабильное состояние характеризуется тем, что при дальнейшем увеличении относительной влажности или времени экспозиции нет дальнейшего значительного поглощения влаги. Эта область стабильности показана на рис. 3. Установлено [5], что поглощение влаги является также функцией от содержания гипса модификации А III.

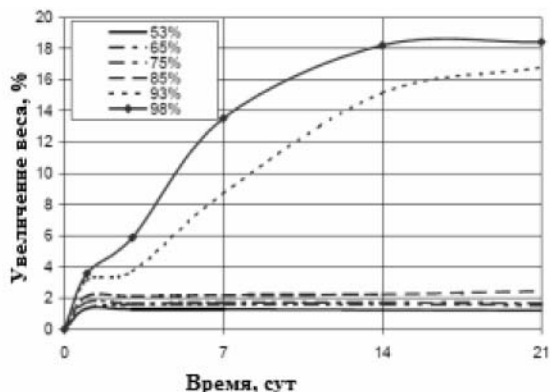


Рис. 1. Поглощение влаги вяжущими промышленного производства на основе РЕА-гипса в зависимости от длительности хранения при различных значениях относительной влажности

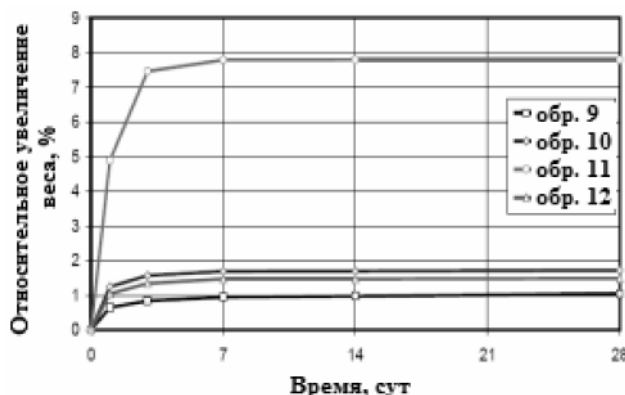


Рис. 2. Поглощение влаги гипсовыми вяжущими лабораторного изготовления при 20°C / 65% РН

Таблица 1

**Тип используемых гипсовых вяжущих  
и их фазовый состав**

Гипсовое вяжущее			Полу-гидрат [%]	Ангидрит Ш [%]
Номер образца	Происхождение	Изготовление		
Образец 2	Природный гипс. камень	Мельница Claudius Peters	88,3	1,3
Образец 3	ВК-REA-Гипс	Мельница Claudius Peters	76,3	9,3
Образец 4	Природный гипс. камень	Гипсоварочный котел	88,2	3,7
Образец 5	ВК-REA-Гипс	Гипсоварочный котел	89,2	4,6
Образец 9	ВК-REA-Гипс	Сушильный шкаф 120°C/4ч	~40	8,2
Образец 10	ВК-REA-Гипс	140°C/4ч	73,8	7,9
Образец 11	ВК-REA-Гипс	160°C/4ч	1,3	95,0
Образец 12	ВК-REA-Гипс	160°C/2ч	73,2	6,4

**Удельная поверхность по БЭТ**

Заводские образцы вяжущих, за исключением образца 3, показывают очень высокую удельную поверхность по БЭТ (от 10 м<sup>2</sup>/г). Низкое значение этого показателя у образца № 3 может объясняться неправильным хранением.

Сравнительные результаты исследований вяжущих, изготовленных в заводских условиях (образцы 2–5), при воздействии влажности после 28 сут. показали, что даже при относительно низкой или нормальной влажности (65% RH) наблюдается резкое сокращение удельной поверхности по БЭТ. При этом уменьшение площади поверхности по БЭТ возрастает с увеличением влажности. Под действием влажных условий сокращение площади удельной поверхности по БЭТ зависит от типа исходного материала. У вяжущих, изготовленных на основе REA-гипса, оно более явно выражено по сравнению с природным гипсом. Процесс обжига (мельница Claudius-Peters) не оказывает существенного влияния на влажность и вызывает уменьшение удельной поверхности.

Сравнение лабораторных образцов гипсовых вяжущих (образцы 9–12) в возрасте 28-суточного старения свидетельствует, что площадь поверхности по БЭТ тем больше, чем больше тепловая нагрузка во время процесса обжига (образец 11). Даже относительно низкая и нормальная влажность (65%RH) является причиной значительного уменьшения площади удельной поверхности по БЭТ. Уменьшение площади удельной поверхности по БЭТ возрастает с увеличением влажности. Независимо от условий приготовления и возраста такие вяжущие имеют похожие удельные поверхности по БЭТ.



Рис. 3. Область стабильности при «старении» строительного гипса

Таблица 2

**Увеличение массы ряда гипсовых вяжущих  
при выдерживании в различных условиях  
(20°C, относительная влажность 65...98%)**

Гипсовое вяжущее			Прирост массы образцов, %, через 28 сут. при выдерживании на воздухе с относительной влажностью			
Образец 2	Природный гипс. камень	Мельница С. Р.	1,7	2,0	4,3	13,5
Образец 3	ВК-REA-Гипс	Мельница С. Р.	1,2	1,5	3,2	13,2
Образец 4	Природный гипс. камень	Гипсоварочный котел	1,7	1,8	3,0	12,7
Образец 5	ВК-REA-Гипс	Гипсоварочный котел	1,5	1,6	1,9	10,0
Образец 9	ВК-REA-Гипс	120°C/4ч	1,0	1,2	4,9	7,9
Образец 10	ВК-REA-Гипс	140°C/4ч	1,8	2,1	5,2	14,3
Образец 11	ВК-REA-Гипс	160°C/4ч	7,8	8,2	9,8	20,7
Образец 12	ВК-REA-Гипс	160°C/2ч	1,5	1,9	4,6	14,2

**Иллюстрация процессов обжига и «старения» на электронном микроскопе (ESEM)**

На рис. 4 показана типичная форма частицы REA-гипса с образованием гладкой поверхности; здесь видны хорошо образованные слои структуры. В процессе обжига в результате частичного или полного обезвоживания дигидрата увеличивается внутренняя поверхность его частиц (удельная поверхность по БЭТ) из-за кавитации между отдельными слоями. На рис. 5 показаны изменения в образцах, изгото-

Таблица 3

**Поверхность по БЭТ образцов в различных  
условиях хранения (срок хранения 28 сут.)**

Гипсовое вяжущее			Удельная поверхность по БЭТ [м <sup>2</sup> /г]		
Номер образца	Происхождение	Изготовление	Условия хранения (20°C) и отн. влажности		
			без старения	65% (28 сут.)	85% (28 сут.)
Образец 2	Природный гипс	Мельница С. Р.	9,2	4,5	3,3
Образец 3	ВК-REA-Гипс	Мельница С. Р.	3,7	2,8	2,1
Образец 4	Природный Гипс	Гипсоварочный котел	10,0	4,6	3,6
Образец 5	ВК-REA-Гипс	Гипсоварочный котел	10,6	3,0	-
Образец 9	ВК-REA-Гипс	120°C/4ч	4,1	2,1	1,3
Образец 10	ВК-REA-Гипс	140°C/4ч	6,8	2,6	1,8
Образец 11	ВК-REA-Гипс	160°C/4ч	8,4	2,8	2,1
Образец 12	ВК-REA-Гипс	160°C/2ч	7,1	2,4	1,9

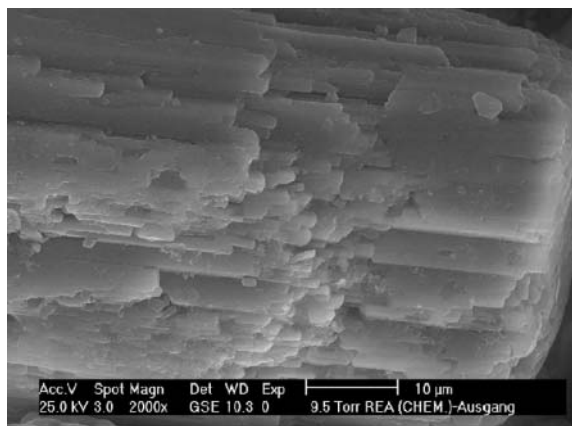


Рис. 4. REA-гипс до обжига

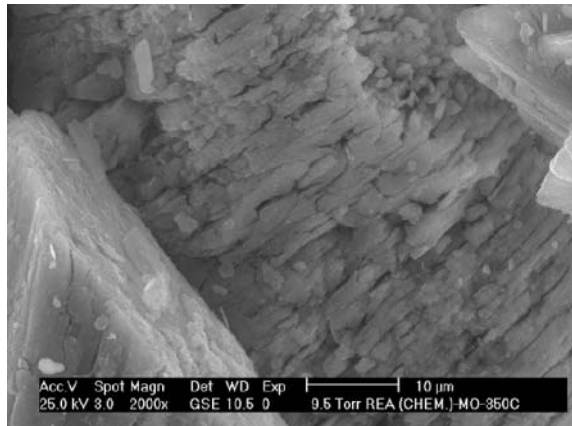


Рис. 5. REA-гипс после обжига

товленных в лабораторных условиях, которые сопоставимы по своему составу (НН 25%, III – 63%, II – 9%, образец 11).

Из-за «старения» обожжённых гипсовых вяжущих при относительно высокой влажности в определенных местах частиц происходит конденсация влаги, что вызывает локальные скопления гипса, которые образуются в процессе обезвоживания, охватывая в значительной степени полости (трещины и щели) (рис. 6), что приводит к сокращению удельной поверхности по БЭТ.

#### Гранулометрический состав

Гранулометрический состав исследованных гипсовых вяжущих свидетельствует, что условия, способ изготовле-

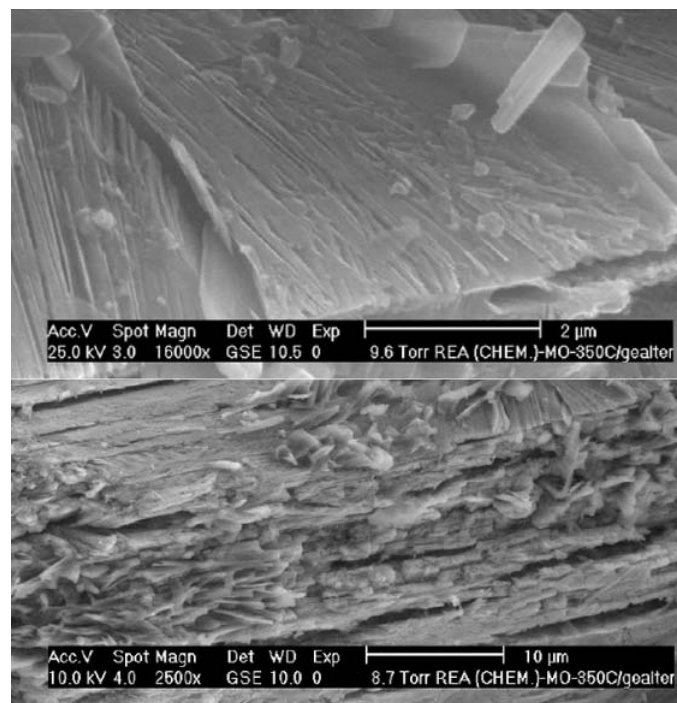


Рис. 6. Вяжущие на основе REA-гипса (14 дней при 20°C и 85%-ной относительной влажности)

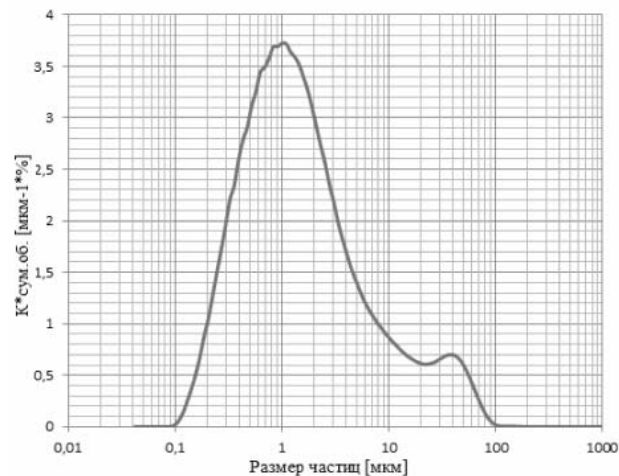
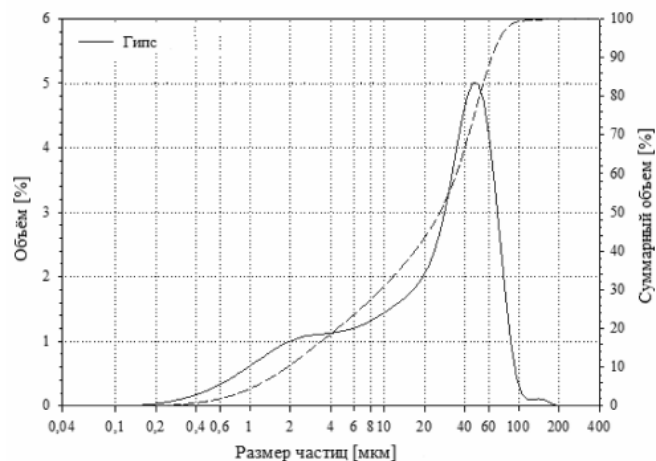


Рис. 7. Гранулометрический состав строительного гипса (а) и распределение частиц по удельной поверхности (б)

ния (в мельнице или в лабораторных условиях) и тип используемого сырья (природный гипс или REA-гипс) оказывают серьезное влияние на гранулометрический состав.

Как видно из данных гранулометрического состава строительного гипса (рис. 7), количество фракции менее 1 мкм составляет около 5 масс.%. Вместе с тем, с учетом коэффициентов поверхностной энергии [6] вклад мелких фракций в развитие удельной поверхности является определяющим (коэффициент дифференциальной удельной поверхностной активности  $K_{\text{макс}} = 3,7 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{об.}\%$ ), что на порядок выше вклада частиц размером 10–45 мкм. Характерно, что максимум на дифференциальной кривой распределения зерен соответствует размеру 45 мкм. В то же время, частицы размером до 10 мкм составляют всего 30 масс.%, а их вклад в удельную поверхность превышает 90 %, при этом основной вклад в развитие удельной поверхности вносят частицы размером до 3 мкм. Повышенная дисперсность таких частиц в значительной мере определяет их поверхностную энергию и высокую водопотребность вяжущего. Именно эти частицы и подвергаются в первую очередь процессу старения.

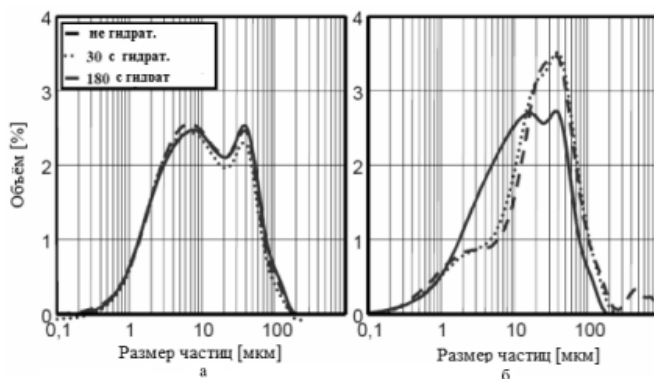


Рис. 8. Гранулометрический состав образца 4 до (а) и после (б) смачивания водой

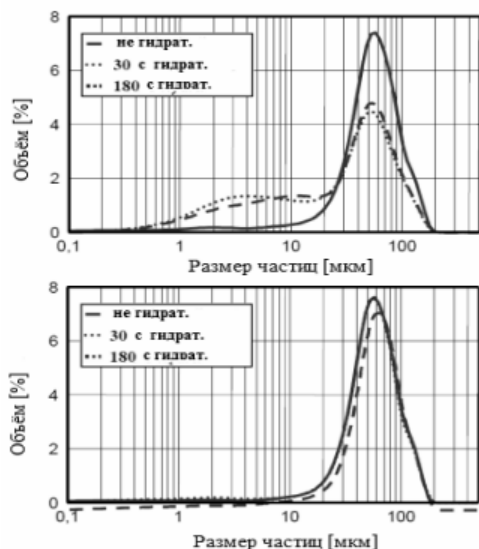


Рис. 9. Гранулометрический состав образца 11 до (вверху) и после (внизу) старения

В случае аридизации процесс стабилизации свойств вяжущего интенсифицируется.

Сравнение свойств образцов гипсовых вяжущих соответствующего возраста с эталонным образцом показывает их существенные различия. Так, для образцов, изготовленных в заводских условиях (образцы 2–5, рис. 8), при смачивании водой в гранулометрическом составе почти никаких изменений не наблюдается, что может быть результатом наложения гранулометрического состава и явлений агломерации. Со временем образцы склонны к реакции с водой и увеличению размеров частиц (агломерация), причем в образцах 3 и 4 доминирующим процессом является агломерация.

При исследовании гранулометрического состава большинства образцов гипсовых вяжущих, полученных в лабораторных условиях, обнаружено различие, которую можно объяснить условиями приготовления. Для «стареющих» образцов после контакта с водой не наблюдалось существенных изменений в гранулометрическом составе. При сравнении таких гипсовых вяжущих следует (образцы 9–12, рис. 9), что с возрастом гранулометрический состав не изменяется. В образцах без старения после смачивания водой гранулометрический состав характеризуется наличием более мелких частиц (1...10 мкм). При этом изменения в гранулометрическом составе становятся еще более заметными при увеличении тепловой нагрузки во время процесса обжига (образец 11). При высоких тепловых нагрузках гранулометрический состав стабилизируется после сравнительно короткого периода смачивания (30 с).

#### Калориметрия

Результаты калориметрических исследований образцов строительного гипса представлены на рис. 10 и 11.

Вяжущие, полученные в мельнице Claudius-Peters, являются более реакционноспособными, чем в варочном котле. В связи со «старением» реактивность гипсовых вяжущих с мельницы Claudius Peters изменилась довольно резко, а изготовленных в варочном котле меньше. Строительные гипсы вяжущие, полученные из природного гипсового камня, являются несколько более реактивными, чем из REA-гипса. Процесс «старения» приводит к заметному изменению кинетики гидратации и максимум скорости тепловыделения уменьшается. Как следует из результатов исследований [7], теплота гидратации зависит в

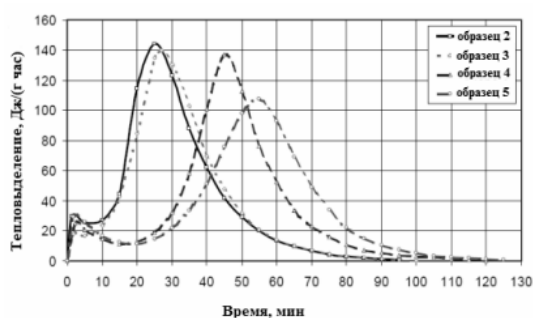


Рис. 10. Тепловыделение при гидратации заводских гипсовых вяжущих

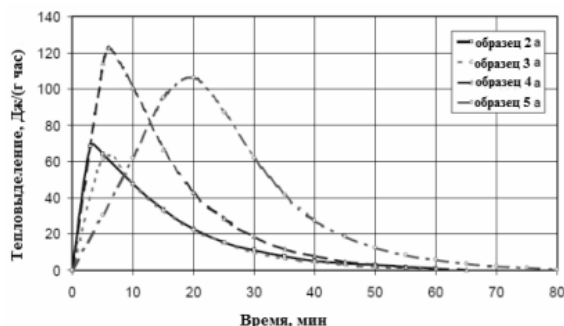


Рис. 11. Тепловыделение при гидратации гипсовых вяжущих после «старения» (28 сут. при 20°C и 65%-ной относительной влажности)

основном от свойств и дефектов решетки кристаллов. Процесс старения способствует росту кристаллов полугидрата, залечиванию дефектов решетки и снижению реакционной способности.

#### Выводы

При длительном хранении гипсовых вяжущих их технологические свойства (дисперсность и сроки схватывания) изменяются, что может привести к проблемам при их использовании.

Наблюдается прямая связь между способом получения и поглощением влаги гипсовыми вяжущими. При открытом хранении вяжущих в обычных лабораторных условиях (20°C и относительной влажности 65%) уже в течение нескольких часов наблюдается поглощение влаги. Этот процесс называется естественным «старением» и приводит к стабилизации технологических свойств гипсовых вяжущих, что связано с локальным образованием дигидрата на активных центрах поверхности частиц строительного гипса и преобразованием ангидрита III в β-полугидрат. В конечном итоге это также приводит к изменению гранулометрического состава строительного гипса при контакте в с водой и кинетики его гидратации.

Влияние процесса обжига и типа исходных материалов на «старение» гипсовых вяжущих можно охарактеризовать следующим образом:

- способ изготовления (Claudius Peters мельница или реактор) и вид используемого сырья (природный гипсовый камень или REA-гипс) не оказывают существенного влияния на гранулометрический состав;
- «стареющие» гипсовые вяжущие, полученные из природного гипсового камня, по сравнению с REA-гипсом имеют большую удельную поверхность по БЭТ, а условия обжига в этом случае имеют второстепенное значение;
- гипсовые вяжущие из природного гипсового камня по сравнению с REA-гипсом поглощают больше влаги из воздуха, поглощение влаги гипсовыми вяжущими также в значительной степени зависит от содержания A III в мелкой фракции.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Фишер Х.-Б. Тенденции производства и применения вяжущих и строительных материалов на основе сульфата кальция. Труды конференции «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее» (14-17.10 2003 г.). Москва, 2003.
2. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные минеральные вяжущие материалы. – Москва: Инфра-Инженерия, 2011. – 544 с.
3. Фишер Х.-Б.; Второв Б.; Хуммель Х.-У.; Абдуссальмов Б., Штарк Й. Изменение свойств строительного гипса в условиях открытого хранения. В сб.: Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий. – Москва, 2002. – С. 122–127.
4. Fischer H.-B., Krivenko P.V., Sanytsky M.A.. Zum 'Altern' von Gipsbindemitteln // 15. Ibausil, Weimar 2003. – Tagungsband 2 – S. 1127–1138.
5. Фишер Х.-Б., Новак С., Острадецкий И. Низкообожжённые полугидраты сульфата кальция и их влагопоглощение. Цемент и его применение. – (2005) 5. – С. 39–42.
6. Sanytsky M., Rusyn B., Szymańska J. Effects of fine ground mineral additives on the properties of Portland Cements // 18. Ibausil, Weimar 2012. – Tagungsband 1 – S. 680–687.
7. Новак С., Фишер Х.-Б., Сопов В.П., Ушеров-Маршак А.В. Тепловыделение при гидратации фаз полугидрата сульфата кальция. Строительные материалы. – 2008. – № 8. – С. 10–12.